

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-125206

(43)Date of publication of application : 17.05.1996

(51)Int.Cl.

H01L 31/04

(21)Application number : 06-263505

(71)Applicant : YAZAKI CORP

(22)Date of filing : 27.10.1994

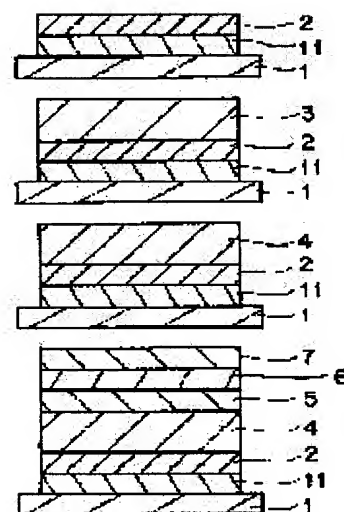
(72)Inventor : KAMIYA TAKESHI

## (54) THIN-FILM SOLAR CELL

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To manufacture a solar cell without causing a conductive film and CuInSe<sub>2</sub> alloy film to be peeled off due to heat treatment, with an improved yield N and at a low cost.

**CONSTITUTION:** TiN film 11 and Mo film 2 are formed on soft glass substrate 1, Cu-In/Se dispersion plating film 3 is formed on it by the dispersion plating method, and heat treatment is made in gas atmosphere containing Se for conversion to CuInSe<sub>2</sub> film 4. CdS film 5, a reflection-prevention film 6, and a transparent electrode film 7 are formed on the CuInSe<sub>2</sub> film 4 as a thin-film solar cell. Since the TiN film 11 has a thermal coefficient of expansion which is close to that of soft glass and fully fits to both glass and Mo, the conductive film and CuInSe<sub>2</sub> alloy film 4 cannot be peeled regardless of heat treatment, thus manufacturing a thin-film solar cell with a high yield and at a low cost. TiC can also be used instead of TiN and the Mo film 2 can also be omitted.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.11.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than abandonment the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application] 21.03.2000

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-125206

(43) 公開日 平成8年(1996)5月17日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 31/04

H 0 1 L 31/04

E

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平6-263505

(22) 出願日

平成6年(1994)10月27日

(71) 出願人

000006895

矢崎総業株式会社

東京都港区三田1丁目4番28号

(72) 発明者

神谷 武志

静岡県裾野市御宿1500 矢崎総業株式会社  
内

(74) 代理人

弁理士 瀧野 秀雄 (外1名)

(54) 【発明の名称】 薄膜太陽電池

(57) 【要約】

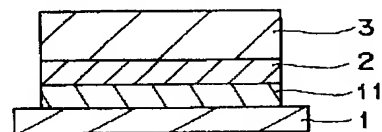
【目的】 熱処理しても導電膜やCuInSe<sub>2</sub>合金膜が剥がれず、高歩留り、低コストで製造できる薄膜太陽電池を提供する。

【構成】 軟質ガラス基板1の上にTiN膜11、Mo膜2を形成し、その上に分散めっき法でCu-In/Se分散めっき膜3を形成し、Seを含むガス雰囲気中で熱処理してCuInSe<sub>2</sub>膜4に転換する。CuInSe<sub>2</sub>膜4の上にCdS膜5、反射防止膜6、透明電極膜7を形成して薄膜太陽電池とする。TiN膜11は、熱膨張率が軟質ガラスと近く、かつガラスとMoの両方に良くなじむので、熱処理しても導電膜やCuInSe<sub>2</sub>合金膜4が剥がれず、高歩留り、低コストで薄膜太陽電池を製造できる。TiNの代わりにTiCを用いることもでき、またMo膜2を省くこともできる。

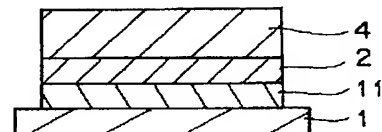
(a)



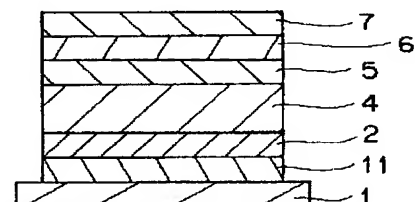
(b)



(c)



(d)



1 : 軟質ガラス基板 5 : CdS膜  
2 : Mo膜 6 : 反射防止膜  
3 : Cu-In/Se分散めっき膜 7 : 透明電極膜  
4 : CuInSe<sub>2</sub>合金膜 11 : TiN膜

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ガラス基板の上に設けられた導電膜の上に銅－インジウム－セレン合金膜を吸収層として有する薄膜太陽電池において、

前記導電膜が少なくともチタンまたはチタン化合物の膜を有することを特徴とする薄膜太陽電池。

【請求項 2】 前記導電膜がチタンまたはチタン化合物の膜とモリブデン膜とからなる二重膜であることを特徴とする請求項 1 記載の薄膜太陽電池。

【請求項 3】 前記ガラスが軟質ガラスである場合、前記チタン化合物が窒化チタンまたは炭化チタンであることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載の薄膜太陽電池。

【請求項 4】 前記ガラスが硬質ガラスである場合、前記チタン化合物がホウ化チタンであることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載の薄膜太陽電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ガラス基板の上に導電膜を設け、その上に  $\text{CuInSe}_2$  膜を吸収層として設けた薄膜太陽電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】最近、優れた光電変換効率を有し、大面積の薄膜太陽電池を低コストで製造できるものとして周期律表の 1B 族－3B 族－6B 族の元素からなる化合物半導体が注目されており、特に  $\text{CuInSe}_2$  は、

(1) 吸収係数  $\alpha$  が  $10^5$  /cm 程度と高く、 $2\mu\text{m}$  程度の薄膜でも十分に太陽光を吸収できること、(2) 禁止帯幅が  $1.1\text{eV}$  であり、太陽光の光電変換に適していること、(3) 光劣化がアモルファス・シリコンと比べて著しく小さいこと等の特徴を有していることから最も注目されている。大面積の薄膜太陽電池を低コストで製造するため、特表平 5-506334 号 (国際公開 W O 92/05586 号) 公報に開示されているように、分散めっき法を利用した太陽電池の製造方法が提案されている。

【0003】図 11 は従来の薄膜太陽電池の製造方法の第 1 の例を説明するための工程順に示した断面図である。

【0004】まず、図 11 (a) に示すように、ソーダライムガラス等の軟質ガラス基板 1 の上に蒸着、スパッタなどの方法により  $\text{Mo}$  膜 2 を形成した基板を用意する。 $\text{Mo}$  膜 2 の上に分散めっき法で  $\text{Cu-In-Se}$  分散めっき膜 3 を形成する。めっきは、例えば下記の割合で調合しためっき液を用い、電流密度  $3\text{A/dm}^2$  で行う。

|                |       |
|----------------|-------|
| スルファミン酸第 2 銅   | 0.01M |
| スルファミン酸インジウム   | 0.5M  |
| Se 粉末 (180g/l) | 2.3M  |

ここで、M はモル／リットルを示す。Se 粉末は、比重

が 4.79 で水よりかなり重く、沈殿し易いので、平均粒度  $1.0\mu\text{m}$  の微粉末を用いるが、それでも沈殿するので、めっき液を攪拌しながらめっきを行う。Se 粉末は、水との親和性がよくないので、表面活性剤を添加することも行われる。

【0005】次に、図 11 (b) に示すように、Ar ガスと  $\text{H}_2\text{Se}$  ガスを混合した Ar +  $\text{H}_2\text{Se}$  ガス雰囲気中または Ar ガスと Se 蒸気を混合した Ar + Se ガス雰囲気中で熱処理して  $\text{CuInSe}_2$  合金膜 4 に転換する。熱処理は、図 12 に示すように、室温から  $30^\circ\text{C}$  / 分の速度で  $200^\circ\text{C}$  ~  $250^\circ\text{C}$  に上げ、この温度に約 30 ~ 60 分保持し、次に  $30^\circ\text{C}$  / 分の速度で  $400^\circ\text{C}$  ~  $450^\circ\text{C}$  に上げ、この温度に約 2 ~ 4 時間保持し、次に室温まで冷却する条件で行われる。 $200^\circ\text{C}$  ~  $250^\circ\text{C}$  の温度は合金化が始まる温度、 $400^\circ\text{C}$  ~  $450^\circ\text{C}$  は  $\text{CuInSe}_2$  の結晶が成長する温度といわれている。

【0006】次に、図 11 (c) に示すように、 $\text{CuInSe}_2$  膜 4 の上に CdS 膜 5 を形成する。この上に ZnO 等の反射防止膜 6 を形成し、その上に Au または ITO (Indium-Tin-Oxide) 等を用いて透明電極膜 7 を形成する。 $\text{CuInSe}_2$  膜は、 $\text{Cu/In} > 1$  で p 型、 $\text{Cu/In} < 1$  で n 型になるが、 $\text{Cu/In} > 1$  にした方が安定した特性が得られるので、p 型にするのが普通である。それ故、 $\text{CuInSe}_2$  膜 4 を p 型にし、その上に n 型の CdS 膜 5 を堆積して p-n 接合を形成する。このようにして p-n 接合を有する第 1 の例の薄膜太陽電池が製造される。

【0007】上記例において、 $\text{CuInSe}_2$  合金化の熱処理を行うと、図 13 に示すように、 $\text{Mo}$  膜 2 とガラス基板 1 との間に剥がれが発生することがある。これは、 $\text{Mo}$  膜 2 とガラス基板 1 との間にはかなりの熱膨張率差があるためである。この剥がれを防止するためにガラス基板 1 と  $\text{Mo}$  膜 2 との間に Cr 膜を挟むことが行われた。熱膨張率は、

|           |                                       |
|-----------|---------------------------------------|
| ソーダライムガラス | $8.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ |
| Mo        | $5.1 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ |
| Cr        | $8.4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ |

で、Cr はソーダライムガラスに近い熱膨張率をもっており、ソーダライムガラスとなじみも良く、剥がれを生ずることは殆どない。Cr と Mo の熱膨張率はかなりはなれているが、共に熱膨張率差に起因する応力を吸収する柔軟性を有し、かつ金属間結合も強く、剥がれを生ずることが殆どないからである。

【0008】図 14 は従来の薄膜太陽電池の製造方法の第 2 の例を説明するための工程順に示した断面図である。

【0009】まず、図 14 (a) に示すように、ソーダライムガラス等の軟質ガラス基板 1 の上に Cr 膜 8 を形成し、その上に  $\text{Mo}$  膜 2 を形成した基板を用意する。Cr 膜 8 を設けるのは上記理由による。めっき法またはス

パッタ法等でMo膜2の上にCu膜9、In膜10を形成する。Cu膜9とIn膜10とは必ずしも別々に設ける必要はなく、Cu-In合金めっき膜を設けても良いし、第1の例のように、Cu-In/Se分散めっき膜3を設けても良い。

【0010】次に、図14(b)に示すように、第1の例と同じように、Seを含むガス雰囲気中で熱処理してCuInSe<sub>2</sub>合金膜4を形成する。

【0011】次に、図14(c)に示すように、CuInSe<sub>2</sub>膜4の上にCdS膜5を形成する。この上に反射防止膜6を形成し、その上に透明電極膜7を形成する。このようにして第2の例の薄膜太陽電池が製造される。

【0012】Mo膜またはCuInSe<sub>2</sub>膜の剥がれの原因を明らかにするため、Seを含むガス雰囲気中で熱処理してCuInSe<sub>2</sub>合金膜4を形成するとき、SeとMoまたはCrとの間にどのような反応があるかを調べた。

【0013】図15は導電膜の反応性を調べるサンプルの作成方法を説明するための断面図である。

【0014】図15(a)に示すように、ガラス基板1の上にCr膜8、Mo膜2、Cu-In/Se分散めっき膜3を形成したサンプルと、容器21aと蓋21bからなるカーボン・ボックス21とを用意する。容器21a内にサンプルと重さ23mgのSe球(固体セレン)22を入れ、蓋21bを被せて密閉する。

【0015】次に、図15(b)に示すように、450℃で30分熱処理を行った。熱処理したサンプルをカーボン・ボックス21から取り出し、X線回折装置(X-ray Diffractometer)およびエネルギー分散型X線分析装置(Energy Dispersive X-ray Analyser)で分析した。

【0016】図16は図15に示すサンプルのX線回折パターンを示す図である。

【0017】図16において、横軸は回折角度、縦軸はスペクトル強度(電子の毎秒当たりのカウント数)を示す。図16にMoSeの回折パターンが見られることからMoとSeは反応してMoSe化合物を作っていることが分かる。

【0018】図17は図15に示すサンプルの蛍光X線スペクトル図であり、図17(a)は正常な状態の場所の蛍光X線スペクトルを示し、図17(b)はMo膜が剥がれて浮き上がっている場所の蛍光X線スペクトルを示す。図17(a)、(b)において、横軸はエネルギー(keV)、縦軸はスペクトル強度(電子の毎秒当たりのカウント数)を示す。

【0019】図17(a)に示すように、正常な状態の場所ではMo膜2がCr膜8を覆っているのでCrのスペクトルは検出されない。これに対して、図17(b)

に示すように、Mo膜が剥がれて浮き上がっている場所では、Crのスペクトルが検出され、Moスペクトル強度が非常に小さくなっている。このことは、Mo膜にピンホールがあったか、またはMo膜が極めて薄くなっている、SeがCr膜と接触し反応して化合物を作り、その化合物がMo膜を押し上げたのであろうと思われる。

【0020】このことを図面を用いて構造的に考えてみる。図18(a)に示すように、ピンホール42があるMo膜2の上にCu-In/Se分散めっき膜3が被着されていたとする。Cu-In/Se分散めっき膜3の中にはSe粒子41が分散しており、Se粒子41の中にはピンホール42の所に位置するものが存在しているであろう。この状態で熱処理すると、図13(b)に示すように、Seが気化してピンホール42の中に入り、その下のCrと反応して、CrSe化合物43が生成し、体積膨張してCuInSe<sub>2</sub>合金膜4押し上げ、CuInSe<sub>2</sub>合金膜4が剥がれるものと考えられる。

【0021】

【発明が解決しようとする課題】上述のように、熱膨張差による剥がれを防ぐためにCrを間に挿入しても、もしMo膜にピンホールがあると、CuInSe<sub>2</sub>膜への転換の熱処理において、Mo膜やCuInSe<sub>2</sub>合金膜に剥がれが発生することがある。剥がれは、それ程多く発生するわけではないが、たとえ少量であっても剥がれが起こる以上は全製品について検査し、剥がれ不良品を取り除かねばならないので、検査と選別に多大の工数を要し、製品歩留り低下もあるので、太陽電池のコストが高くなるという問題があった。

【0022】本発明の目的は、熱処理しても導電膜やCuInSe<sub>2</sub>合金膜が剥がれない構造を有し、高歩留り、低コストで製造できる薄膜太陽電池を提供することにある。

【0023】

【課題を解決するための手段】本発明は、表面に導電膜を有するガラス基板の前記導電膜の上に銅-インジウム-セレン合金膜を吸収層として有する薄膜太陽電池において、前記導電膜が少なくともチタンまたはチタン化合物の膜を有することを特徴とする。

【0024】本発明は、前記導電膜がチタンまたはチタン化合物の膜とモリブデン膜とからなる二重膜であることを特徴とする。

【0025】本発明は、前記ガラスが軟質ガラスである場合、前記チタン化合物が窒化チタンまたは炭化チタンであることを特徴とする。

【0026】本発明は、前記ガラスが硬質ガラスである場合、前記チタン化合物がホウ化チタンであることを特徴とする。

【0027】

【作用】チタンまたはチタン化合物には、軟質ガラスまたは硬質ガラスの熱膨張率に近い熱膨張率を有するもの

が存在し、ガラス基板が軟質ガラスであるか硬質ガラスであるかによって、それに合うチタンまたはチタン化合物を選ぶことができる。また、チタンまたはチタン化合物は、両方のガラスに良くなじみ、かつ電気抵抗も小さいので、導電膜として使用するのに適している。チタンまたはチタン化合物を少なくとも有する膜を導電膜として使用すると、熱処理において導電膜或いはその上に形成されるCuInSe<sub>2</sub>合金膜が剥がれことはなく、高歩留り、低コストで薄膜太陽電池を製造することができる。

【0028】チタンまたはチタン化合物は、ガラスとモリブデンの両方に良くなじむので、チタンまたはチタン化合物とモリブデンとからなる二重膜にすると、モリブデン膜の剥がれを防止でき、しかも電気伝導度を大きくできる効果がえられる。

【0029】ガラスが軟質ガラスである場合、熱膨張率が近いチタン化合物として窒化チタンまたは炭化チタン

が適する。

【0030】ガラスが硬質ガラスである場合、熱膨張率が近いチタン化合物としてホウ化チタンが適する。

【0031】

【実施例】図1は本発明の薄膜太陽電池の第1の実施例の製造方法を説明するための工程順に示した断面図である。

【0032】まず、図1(a)に示すように、ソーダライムガラス等の軟質ガラス基板1の上にTiN膜11、Mo膜2を形成したものをを用意する。TiN膜11は、表1に示すように、ソーダライムガラスの熱膨張率に近い熱膨張率 $9.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ を有し、かつ電気抵抗も小さい。TiN膜11は、軟質ガラス基板1とMo膜2の両方に良くなじみ、Mo膜2が剥がれるのを防止する。

【0033】

【表1】

| 物質名                 | 融点<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | 熱膨張率<br>( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ) | 電気抵抗<br>( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ) |
|---------------------|------------------------------|---|---|
| Ti                  | 1668                         | 9.0   | 56                                      |
| TiN                 | 2950                         | 9.3   | 21.7                                    |
| TiC                 | 3140                         | 7.4   | 68.2                                    |
| TiB <sub>2</sub>    | 2900                         | 4.6   | 15.2                                    |
| バリウム<br>ホウ珪酸<br>ガラス | —                            | 4.6   | —                                       |

【0034】次に、図1(b)に示すように、Mo膜2の上に分散めっき法でCu-In/Se分散めっき膜3を形成する。分散めっき法は、先に説明した従来の第1の例と同じである。

【0035】次に、図1(c)に示すように、ArガスとSe蒸気を混合したAr+Seガス雰囲気中で熱処理してCuInSe<sub>2</sub>膜4に転換した。熱処理も、先に説明した従来の第1の例と同じである。

【0036】次に、図1(d)に示すように、CuInSe<sub>2</sub>膜4の上にCdS膜5、反射防止膜6、透明電極膜7を形成する。これも、先に説明した従来の第1の例と同じである。TiN膜11は、ソーダライムガラスに近い熱膨張率を有し、かつガラスとMoの両方に良くなじむので、熱処理してもMo膜2やCuInSe<sub>2</sub>合金膜4が剥がれるというような不良発生は起こらず、歩留りを向上させ、コストを低減することができる。

【0037】次に、TiN膜を使用したときの状態をX線を用いて調べた。図2に示すように、ガラス基板1の上にTiN膜11、Mo膜2を形成したサンプルと、容器21aと蓋21bからなるカーボン・ボックス21とを用意する。容器21a内にサンプルと重さ5mgのSe球(固体セレン)22を入れ、蓋21bを被せて密閉する。そして400 $^{\circ}\text{C}$ で20分熱処理を行った。熱処理

したサンプルをエネルギー分散型X線分析装置(Energy Dispersive X-ray Analyzer)で分析した。

【0038】図3は図2に示すサンプルの蛍光X線スペクトル図であり、図3(a)はMo膜2が剥がれずに残っている場所の蛍光X線スペクトルを示し、図3(b)はMo膜2が剥がれてしまっていて残っていない場所の蛍光X線スペクトルを示す。図3(a)、(b)において、横軸はエネルギー(keV)、縦軸はスペクトル強度(電子の毎秒当たりのカウント数)を示す。

【0039】図3(a)に示すように、Mo膜2が剥がれなかった場所ではMoとSeが検出され、TiNは検出されないが、図3(b)に示すように、Mo膜2が剥がれて残っていない場所ではSeとTiNのTiとガラスの成分のNa、Mg、Caが検出されている。このことは、Mo膜2が存在するとTiN膜11はMo膜2に遮蔽されて表面に出てこないこと、TiN膜11とガラスとの密着性が非常に強くMo膜2が剥がれてもTiN膜11は剥がれずに残っており、TiN膜11が導電膜として作用し、太陽電池を不良にしないことを示している。図3(b)に示すように、SeとTiNが共存して、しかもTiN膜が剥がれなかったことから、SeとTiNは反応しないものと思われる。

【0040】このように、ガラス基板 1 と Mo 膜 2 との間に TiN 膜 11 を設けると、熱処理しても Mo 膜 2 がガラス基板 1 から剥がれるというような不良発生を防ぐことができる。また、気化した Se が Mo 膜 2 のピンホールの中に入ったとしても、TiN は Se と反応しないので、従来品の Cr-Se 化合物のような化合物を生成することがなく、CuInSe<sub>2</sub> 合金膜 4 が剥がれるというような不良発生は起こらない。従って、歩留りを向上させ、コストを低減することができる。

【0041】図 4 は本発明の薄膜太陽電池の第 2 の実施例の断面図である。

【0042】第 2 の実施例は、第 1 の実施例における Mo 膜 2 を省略し、TiN 膜 11 のみで導電膜を構成したもので、これ以外は第 1 の実施例と同じである。表 1 に示すように、TiN は電気抵抗も小さく、Se と反応しないので、従来品の Cr-Se 化合物のような化合物を生成することがなく、CuInSe<sub>2</sub> 合金膜 4 が剥がれるというような不良発生は起こらない。従って、TiN のみで導電膜を構成しても導電膜の剥がれ不良発生を防ぎ、歩留りを向上させ、コストを低減することができる。

【0043】図 5 は本発明の薄膜太陽電池の第 3 の実施例の断面図である。

【0044】第 3 の実施例は、第 1 の実施例における TiN 膜 11 の代わりに TiC 膜 12 を用いたもので、これ以外は第 1 の実施例と同じである。表 1 に示すように、TiC は、熱膨張率が軟質ガラスと Mo との中間にあるので、軟質ガラスと Mo との間の熱膨張率差に起因する応力を緩和し、かつガラスとのなじみも良いので Mo 膜の剥がれを防止する。また、電気抵抗も小さく、Se と反応しないので、Mo 膜 2 にピンホールがあっても Se との化合物を生成せず、不良発生を防ぎ、歩留りを向上させ、コストを低減することができる。

【0045】図 6 は本発明の薄膜太陽電池の第 4 の実施例の断面図である。

【0046】第 2 の実施例は、第 3 の実施例における Mo 膜 2 を省略し、TiC 膜 12 のみで導電膜を構成したもので、これ以外は第 3 の実施例と同じである。表 1 に示すように、TiC は電気抵抗も小さく、かつ Se と反応しないので、TiC のみで導電膜を構成しても導電膜や CuInSe<sub>2</sub> 合金膜 4 の剥がれ不良を発生することがなく、歩留りを向上させ、コストを低減することができる。

【0047】図 7 は本発明の薄膜太陽電池の第 5 の実施例の断面図である。

【0048】第 5 の実施例は、第 1 の実施例における TiN 膜 11 の代わりに Ti 膜 13 を用いたもので、これ以外は第 1 の実施例と同じである。表 1 に示すように、Ti は、熱膨張率がソーダライムガラス等の軟質ガラスと非常に近く、かつ軟質ガラス基板 1 と Mo 膜 2 の両方

に良くなじむので、Mo 膜 2 が剥がれるのを防止する。また、電気抵抗も小さく、Se と反応しないので、Mo 膜 2 にピンホールがあっても Se との化合物を生成せず、不良発生を防ぎ、歩留りを向上させ、コストを低減することができる。

【0049】図 8 は本発明の薄膜太陽電池の第 6 の実施例の断面図である。

【0050】第 6 の実施例は、第 5 の実施例における Mo 膜 2 を省略し、Ti 膜 13 のみで導電膜を構成したもので、これ以外は第 5 の実施例と同じである。表 1 に示すように、Ti は電気抵抗も小さく、かつ Se と反応しないので、Ti のみで導電膜を構成しても導電膜や CuInSe<sub>2</sub> 合金膜 4 の剥がれ不良を発生することがなく、歩留りを向上させ、コストを低減することができる。

【0051】図 9 は本発明の太陽電池の第 7 の実施例の断面図である。

【0052】第 7 の実施例は、第 1 の実施例における軟質ガラス基板 1 の代わりにバリウムホウ珪酸ガラスの硬質ガラス基板 21 を用い、TiN 膜 11 の代わりに TiB<sub>2</sub> 膜 14 を用いたもので、これ以外は第 1 の実施例と同じである。表 1 に示すように、TiB<sub>2</sub> は、熱膨張率がバリウムホウ珪酸ガラスとほぼ等しく、かつ硬質ガラス基板 21 と Mo 膜 2 の両方に良くなじむので、Mo 膜 2 が剥がれるのを防止する。また、電気抵抗も小さく、Se と反応しないので、Mo 膜 2 にピンホールがあっても Se との化合物を生成せず、不良発生を防ぎ、歩留りを向上させ、コストを低減することができる。

【0053】図 10 は本発明の薄膜太陽電池の第 8 の実施例の断面図である。

【0054】第 8 の実施例は、第 7 の実施例における Mo 膜 2 を省略し、TiB<sub>2</sub> 膜 14 のみで導電膜を構成したもので、これ以外は第 7 の実施例と同じである。表 1 に示すように、TiB<sub>2</sub> は電気抵抗も小さく、かつ Se と反応しないので、TiB<sub>2</sub> のみで導電膜を構成しても CuInSe<sub>2</sub> 合金膜 4 の剥がれ不良を発生することがなく、歩留りを向上させ、コストを低減することができる。

#### 【0055】

【発明の効果】以上説明したように、本発明では、ガラス基板の上にチタンまたはチタン化合物膜を単独に、あるいは Mo 膜との二重膜にして設けるようにしたので、Mo 膜あるいは CuInSe<sub>2</sub> 合金膜の剥がれを防止でき、歩留りを向上させ、コストを低減することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の薄膜太陽電池の第 1 の実施例の製造方法を説明するための工程順に示した断面図である。

【図 2】導電膜の反応性を調べるサンプルの作成方法を説明するための断面図である。

【図 3】図 2 に示すサンプルの蛍光 X 線スペクトル図である。

【図 4】本発明の薄膜太陽電池の第 2 の実施例の断面図である。

【図 5】本発明の薄膜太陽電池の第 3 の実施例の断面図である。

【図 6】本発明の薄膜太陽電池の第 4 の実施例の断面図である。

【図 7】本発明の薄膜太陽電池の第 5 の実施例の断面図である。

【図 8】本発明の薄膜太陽電池の第 6 の実施例の断面図である。

【図 9】本発明の薄膜太陽電池の第 7 の実施例の断面図である。

【図 10】本発明の薄膜太陽電池の第 8 の実施例の断面図である。

【図 11】従来の薄膜太陽電池の製造方法の第 1 の例を説明するための工程順に示した断面図である。

【図 12】従来の薄膜太陽電池の製造において実施する熱処理条件を示す温度プロファイル図である。

【図 13】図 9 の第 1 の例の薄膜太陽電池における Mo 膜の剥がれを説明する断面図である。

【図 14】従来の薄膜太陽電池の製造方法の第 2 の例を説明するための工程順に示した断面図である。

【図 15】導電膜の反応性を調べるサンプルの作成方法を説明する断面図である。

【図 16】図 15 に示すサンプルの X 線回折パターンを示す図である。

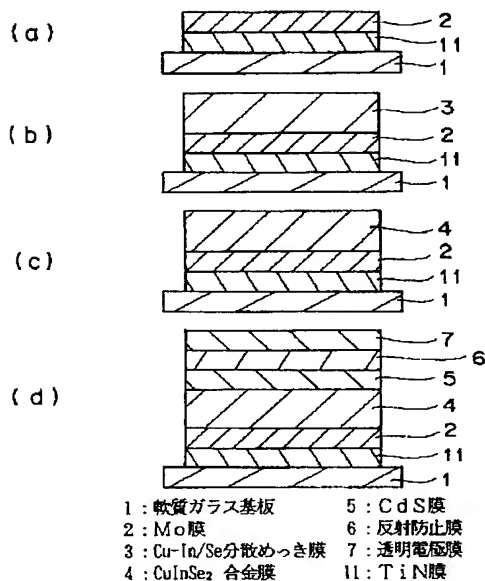
【図 17】図 15 に示すサンプルの蛍光 X 線スペクトル図である。

【図 18】図 12 の第 2 の例の薄膜太陽電池における不良発生の機構を説明する断面図である。

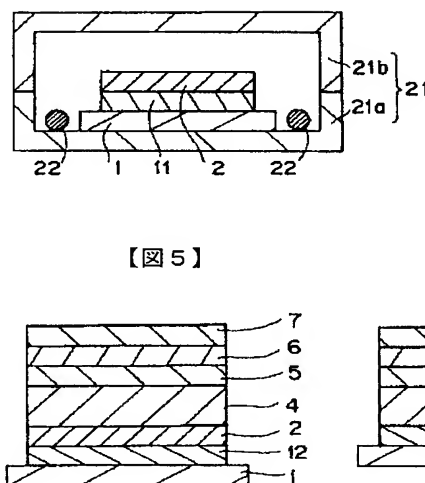
# 【符号の説明】

- |    |                         |
|----|-------------------------|
| 1  | 軟質ガラス基板                 |
| 2  | Mo 膜                    |
| 3  | Cu-In/Se 分散めっき膜         |
| 4  | CuInSe <sub>2</sub> 合金膜 |
| 5  | CdS 膜                   |
| 6  | 反射防止膜                   |
| 7  | 透明電極膜                   |
| 8  | Cr 膜                    |
| 9  | Cu 膜                    |
| 10 | In 膜                    |
| 11 | TiN 膜                   |
| 12 | TiC 膜                   |
| 13 | TiB <sub>2</sub> 膜      |
| 14 | Ti 膜                    |

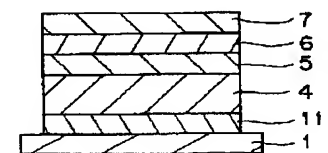
【図 1】



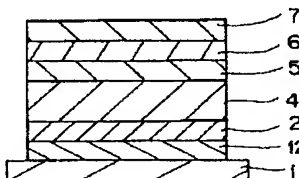
【図 2】



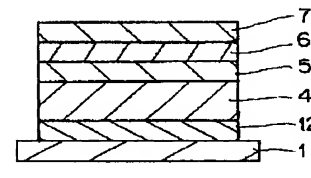
【図 4】



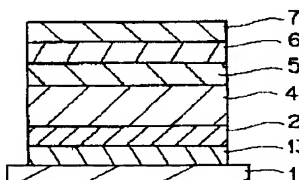
【図 5】



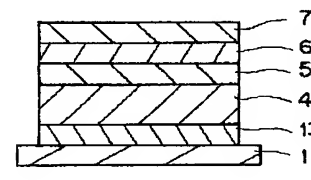
【図 6】



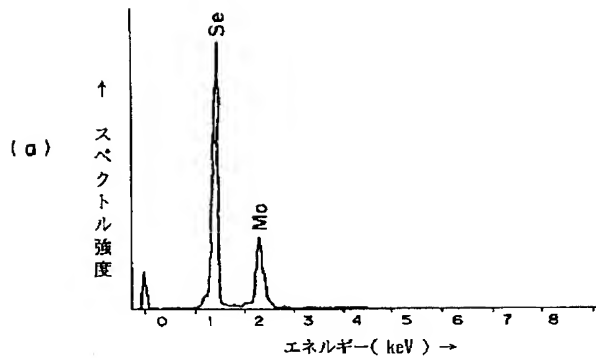
【図 7】



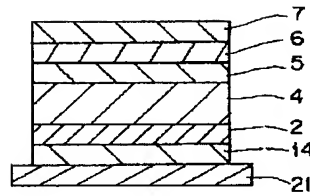
【図 8】



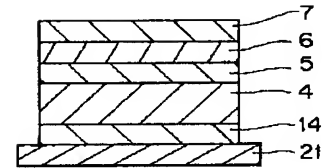
【図 3】



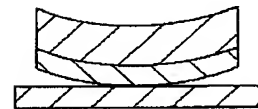
【図 9】



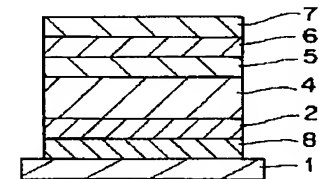
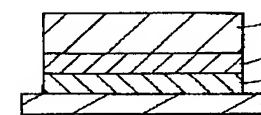
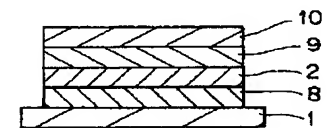
【図 10】



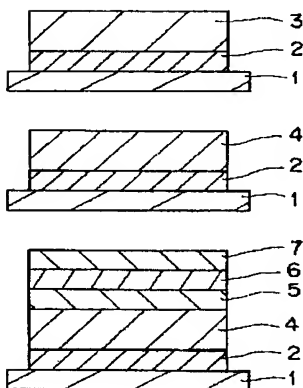
【図 13】



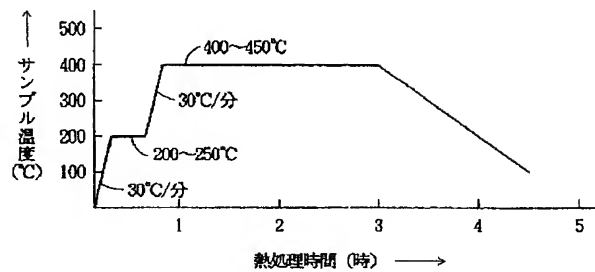
【図 14】



【図 11】

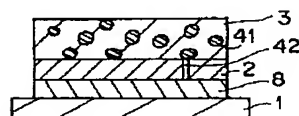


【図 12】

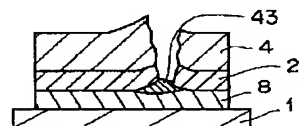


【図 18】

(a)

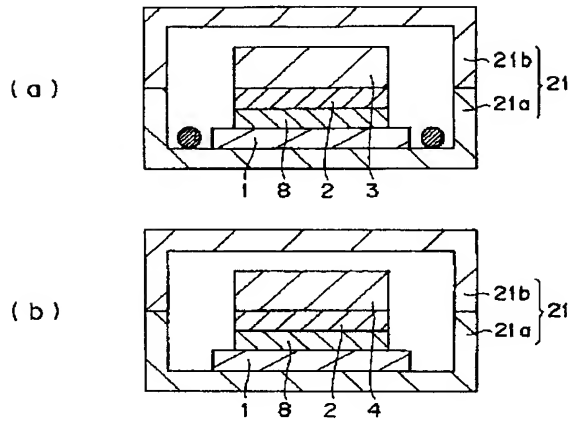


(b)

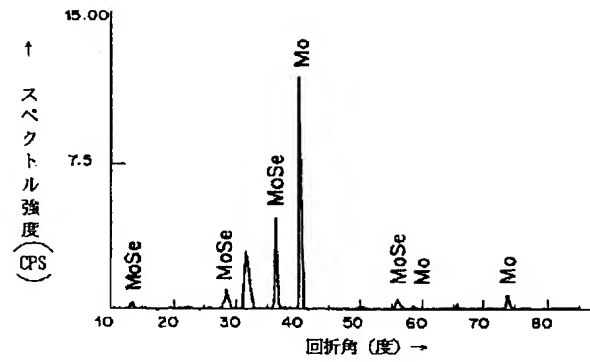




【図15】



【図16】



【図17】

